

7) 100 34 365.2
①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 44 172 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 08 J 11/00
C 08 J 11/08
C 08 J 11/10

⑳ Aktenzeichen: 195 44 172.9
㉑ Anmeldetag: 20. 11. 95
㉒ Offenlegungstag: 22. 5. 97

㉑ Anmelder:
Quast, Oliver von, Dipl.-Chem., 12159 Berlin, DE

㉒ Erfinder:
Quast, Oliver von, Dipl.-Chem., 12159 Berlin, DE;
Läufer, Helmut, Prof. Dr., 40882 Mettmann, DE

㉓ Technisches Verfahren zur materialschonenden Abtrennung von reaktiv oder additiv gebundenen Halogenen und Halogenverbindungen aus thermoplastischen Kunststoffen

DE 195 44 172 A 1

DE 195 44 172 A 1

Technische Aufgabe und Zielsetzung

Thermoplaste, die in elektrischen Geräten eingesetzt werden, in denen erhöhte Entflammungsgefahr besteht (insbesondere schlagzähes Polystyrol und ABS), sind häufig mit halogenierten Flammenschutzmitteln wie zum Beispiel Tetrabrom-Bisphenol A (TBBA), chlorierten Paraffinen oder polybromierten Diphenylethern (PBDE) ausgerüstet. Diese Flammenschutzmittel werden auch für Duromere (z. B. Phenol-Formaldehyd-Harze, Epoxidharze), wie sie zum Beispiel für die Herstellung von Leiterplatten eingesetzt werden, in erheblich höheren Konzentrationen eingesetzt. Teilweise werden halogenierte Flammenschutzmittel auch in das Monomere gemischt und während der Polymerisation in den Kunststoff reaktiv eingearbeitet (reaktive Flammenschutzmittel). Dadurch ist die Entfernung der Flammenschutzmittel aus den Kunststoffen mit konventionellen Methoden nicht mehr möglich.

Bei der Wiederverarbeitung (Extrusion, Granulierung, Spritzgießen) und Verbrennung bzw. Pyrolyse von Altkunststoffen, die halogenierte Flammenschutzmittel enthalten, können sich in nicht unbeträchtlichem Maße polyhalogenierte Dibenzodioxine (PHDD), bzw. polyhalogenierte Dibenzofurane (PHDF) bilden. Außerdem enthalten halogenierte Flammenschutzmittel häufig erhebliche Mengen an Antimontrioxid (Sb_2O_3), welches als Synergist eingesetzt wird und im Verdacht steht, krebserzeugend zu sein. Kunststoff-Altprodukte, die halogenierte Flammenschutzmittel enthalten, sind bisher nicht recyclingfähig und müssen als Sonderabfall deponiert werden. In Anbetracht der in Aussicht stehenden Verordnungen und des knapper werdenden Deponieraumes, besteht beim werk- und rohstofflichen Recycling der flammgeschützten Kunststoffe ein starkes Interesse daran, diese durch Verminderung des Halogenanteils, einer Rückführung in den Materialkreislauf wieder zugänglich zu machen.

Ziel war es daher, ein Verfahren zu entwickeln, das dazu in der Lage ist, den Halogengehalt in flammgeschützten Altkunststoffen soweit zu reduzieren, daß eine Gefährdung durch die Entstehung von PHDD und PHDF ausgeschlossen werden kann. Um dies zu erreichen, werden insbesondere halogenierte organische Verbindungen weitgehend chemisch abgebaut. Das Verfahren ist sowohl für additive als auch für reaktive Flammenschutzmittel anwendbar. Gleichzeitig kann der derart behandelte Kunststoff einer Wiederverarbeitung im werkstofflichen Recyclingkreislauf zugeführt werden. Hierbei wird vor allem auf die Erhaltung der werkstofflichen Eigenschaften der Kunststoffe Wert gelegt. Das heißt, daß ein Abbau der Polymerketten nach Möglichkeit unterbunden werden soll. Außerdem ist ein Verfahrensschritt integriert worden, der es ermöglicht, parallel zur Aufbereitung der Kunststoffe, das Antimontrioxid abzutrennen und getrennt aufzuarbeiten. Die abgetrennten Halogene werden als eine, bezogen auf ihre Masse und ihr Volumen, extrem konzentrierte Fraktion zurückerhalten. Diese kann zum Beispiel als Halogenquelle für die organische Synthese von halogenierten Folgeprodukten Anwendung finden. Das Antimontrioxid wird hierbei unverändert zurückgewonnen und kann wieder seiner Ausgangsanwendung zugeführt werden.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile können wie folgt zusammengefaßt werden:

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen darin, daß einerseits verschmutzte Alt-Kunststoffe in einem Verfahrensschritt rezykliert, gereinigt und von Flammenschutzmitteln befreit werden, ohne daß die werkstofflichen Eigenschaften der Kunststoffe dadurch verschlechtert werden, wobei die Synergisten und Teile der Flammenschutzmittel zurückerhalten werden.

Im folgenden soll mit Hilfe von Anwendungsbeispielen das Dehalogenierungsprinzip weiter erläutert werden.

Anwendungsbeispiel 1

Mit polyhalogenierten Diphenylethern flammgeschützte schlagzähe Polystyrol-Neuware

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden mit HI-PS Neuware japanischer Herkunft (Hersteller: Asahi Chemical Industry C. LTD) durchgeführt. Das schwarze Granulat war mit Deca-brom-diphenylether flammfest ausgerüstet. Das angewendete extraktive Verfahren basiert auf der unterschiedlich guten Löslichkeit der Flammenschutzmittel in zwei nicht miteinander mischbaren Lösungsmitteln. Es ist für Kunststoffe geeignet, die mit additiven Flammenschutzmitteln ausgerüstet sind. Als Lösungsmittel wurde Benzol verwendet, da sich dieses durch seine schlechte Löslichkeit in Methanol gut für eine extraktive Trennung eignet. Es wurden 20 g HI-PS-Granulatgemisch in 100 ml Lösungsmittel bei schwacher Temperaturerhöhung und Rühren gelöst. Anschließend wurde der Kunststoff bei starkem Rühren durch langsames Zutropfen der Lösung in Methanol ausgefällt, der Niederschlag anschließend abgenutzt und mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Daraufhin erfolgten zwei weitere Extraktionsschritte nach dem oben beschriebenen Schema.

Die im Kunststoff verbliebenen Mengen an Halogenen wurden entsprechend DIN 54 474 (VDI-Richtlinien, Sept. 1991) bestimmt. Der Aufschluß der Proben erfolgte entsprechend der VDI-Vorschrift nach Schöniger und die Bestimmung des Gesamthalogengehaltes ($\text{Cl} + \text{Br} + \text{I}$, F stört den Nachweis nicht) mit potentiometrischer Titration. Zusätzlich wurden die Proben von einem akkreditierten Analysenlabor mittels Ionenchromatographie vermessen. Der Nachweis der Flammenschutzmittel erfolgte UV- und infrarotspektroskopisch. Der Nachweis von Sb_2O_3 erfolgte mittels Marscher Probe und Röntgenfluoreszenzspektroskopie.

Anwendungsbeispiel 2

Mit chlorierten Paraffinen flammgeschütztes schlagzähes Polystyrol aus Fernseherrückwänden (HIC-PS)

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden mit einem HIC-PS Granulatgemisch aus verschiedenen Gehäusebauteilen gebrauchter elektronischer Geräte aus dem Post-Consumer-Bereich (Fernseher, Lautsprecher, Computer, usw.) durchgeführt. Als Flammenschutzmittel wurden chlorierte Paraffine verwendet, die mit Antimontrioxid (Sb_2O_3) als Synergist versetzt sind. Es wurden 151 g granuliertes HIC-PS-Gemisch eingewogen und in einem 1-l-Einhalskolben mit Rückflußkühler in ca. 500 ml technischem Tetrahydrofuran unter schwacher Erwärmung und Rühren gelöst. Nach vollständiger Lösung des PS wurden 20 g der Dehalogenierungsreagenz zugegeben. Die Mischung wurde insgesamt 8h un-

ter Rückfluß erhitzt. Der Fortgang der Reaktion konnte durch schwache Blasenentwicklung in der Reaktionsmischung verfolgt werden.

Durch Eingießen der Reaktionsmischung in kaltes Methanol wurde die Reaktion abgebrochen, der Kunststoff ausgefällt und die überschüssige Dehalogenierungsreagenz gleichzeitig vernichtet. Der zurückgewonnene Kunststoff wurde mehrmals kräftig mit einer methanolischen Lösung geschüttelt und anschließend bei Raumtemperatur im Vakuum (200 Torr) 5h getrocknet.

Die im Kunststoff verbliebenen Mengen an Halogenen wurden ebenfalls entsprechend DIN 54 474 bestimmt (siehe Anwendungsbeispiel 1).

Patentansprüche

1. Technisches Verfahren zur materialschonenden Abtrennung von reaktiv oder additiv gebundenen Halogenen und Halogenverbindungen aus thermoplastischen Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff zuerst zerkleinert wird und anschließend nach schneller Inlösungnahme mittels eines flüssigen Mediums bei erhöhter Temperatur mit einer chemischen Substanz versetzt wird, die höchstens innerhalb einer Stunde eine quantitative Dehalogenierung des Kunststoffes bewirkt, wobei die enthaltenen Halogenverbindungen und andere Zusätze getrennt zurückerhalten werden können.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die werkstofflichen Eigenschaften des behandelten Kunststoffes sich durch den Dehalogenierungs- und Aufbereitungsprozeß nicht maßgeblich verschlechtern.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel im Kreislauf geführt wird und nach dem Ausfällen des Kunststoffes gereinigt zurückgewonnen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffe nach Beendigung der Reaktion durch Behandlung der Reaktionsmischung mit wasserstoffaktiven Verbindungen wieder ausgefällt werden und das überschüssige Dehalogenierungsreagenz dabei gleichzeitig vernichtet wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß der gefällte Kunststoff mehrmals mit einer regenerierbaren Lösung gewaschen wird, dabei Synergisten aus dem Kunststoff abgetrennt werden und die wasserstoffaktive Verbindung wieder in den Prozeß zurückgeführt wird.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß die abgetrennten Halogene in konzentrierter Form anfallen und als solche zurückerhalten werden.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffe während des Dehalogenierungsprozesses gleichzeitig gereinigt und im Aufbereitungsprozeß wiedergewonnen werden, um anschließend dem werkstofflichen Recyclingkreislauf zugeführt werden zu können.
8. Verfahren nach Anspruch 1. dadurch gekennzeichnet, daß nicht vorzerlegte Kunststoffprodukte durch Auflösung und/oder Quellen der Kunststoffe in organischen Lösungsmitteln und/oder Lösungsmittelgemischen in einem Verfahrensschritt zerlegt, gereinigt und sortiert werden können.

- Leerseite -